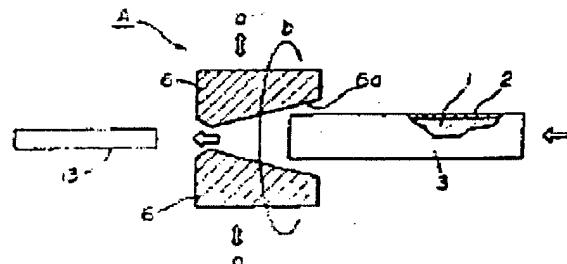


# MANUFACTURE OF OXIDE TYPE SUPERCONDUCTIVE WIRE

**Patent number:** JP1093010  
**Publication date:** 1989-04-12  
**Inventor:** IKENO YOSHIMITSU; KONO TSUKASA; SADAKATA  
 NOBUYUKI; SUGIMOTO MASARU; NAKAGAWA  
 MIKIO; AOKI SHINYA; KUME ATSUSHI; GOTO KENJI;  
 USUI TOSHIO  
**Applicant:** FUJIKURA LTD  
**Classification:**  
 - **international:** B28B1/00; H01B12/04; H01B13/00  
 - **european:**  
**Application number:** JP19870249526 19871002  
**Priority number(s):** JP19870249526 19871002

## Abstract of JP1093010

**PURPOSE:** To obtain a superconductive wire of an excellent mechanical strength and an excellent superconductive property by applying a diameter reduction process to a composite formed by filling at least either an oxide superconductor or a precursor of an oxide superconductor in a metal pipe while forging it with a die. **CONSTITUTION:** Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, BaCO<sub>3</sub> powder, and CuO powder are mixed at the ratio Y:Ba:Cu=1:2:3, to obtain a mixture powder, which is heated in the atmospheric ambiance at 700 deg.C for 24 hours to carry out a temporary treatment. Then the temporarily heated powder is filled in a pipe made of Ag, and the resultant composite is processed for diameter reduction while forging in a cold condition by using a rotary swaging device A with a die 6, to reduce the diameter of the Ag pipe, from the outer diameter 10mm to 1.4mm, for example, step by step. In this diameter reduction process, the section reduction rate in one pass is set about 20%. In such a way, the powder can be pressed densely in the rate higher than the case of a drawing-out process using a die. As a result, when the heat treatment is applied to produce a superconductor, the elements are diffused easily inside the powder formation, and a superconductor wire of an excellent mechanical strength and superconductive property can be obtained.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑯ 公開特許公報 (A) 平1-93010

⑯ Int.Cl. 4	識別記号	厅内整理番号	⑯ 公開 平成1年(1989)4月12日
H 01 B 13/00	H C U	Z-8832-5E	
// B 28 B 1/00	Z A A	H-6865-4G	
H 01 B 12/04	Z A A	8623-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 酸化物系超電導線の製造方法

⑯ 特願 昭62-249526

⑯ 出願 昭62(1987)10月2日

⑯ 発明者 池野 義光	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 河野 宰	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 定方 伸行	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 杉本 優	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 中川 三紀夫	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 青木 伸哉	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 久米 篤	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 後藤 謙次	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 発明者 白井 俊雄	東京都江東区木場1丁目5番1号	藤倉電線株式会社内
⑯ 出願人 藤倉電線株式会社	東京都江東区木場1丁目5番1号	
⑯ 代理人 弁理士 志賀 正武	外2名	

## 明細書

等に使用される超電導線に係わり、超電導体として酸化物系超電導体を用いたものに関する。

## 1. 発明の名称

酸化物系超電導線の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

酸化物系超電導体からなる超電導導体を具備してなる酸化物系超電導線の製造方法であって、

酸化物超電導体と酸化物超電導体の前駆体の内、少なくとも一方を金属シース内に充填して複合体を形成し、次いでこの複合体をその長さ方向に移動させつつ縮径するに際し、複合体の移動空間の周囲に、移動空間を囲んで設けられて複合体の移動空間に交差する方向に移動自在に設けられた複数のダイスにより複合体を外周面側から押圧して複合体を煅造しつつ縮径するとともに、縮径加工後に熱処理を行うことを特徴とする酸化物系超電導線の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は超電導マグネットコイルや電力輸送用

## 「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態へ遷移する臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度以上の値を示す酸化物系の超電導材料が種々発見されている。この種の酸化物超電導材料は、一般式  $A-B-Cu-O$  (ただし、AはLa, Ce, Yb, Sc, Er等の周期律表Ⅲa族元素の1種以上を示し、BはBa, Sr等の周期律表Ⅱa族元素の1種以上を示す)で示されるものである。そして、この種の酸化物超電導体を製造するには、前記Ⅲa族元素を含む粉末とⅡa族元素を含む粉末と酸化銅粉末を混合して混合粉末を作成し、この混合粉末を所定の形状に成形した後に、得られた成形体に熱処理を施し、各元素を固相反応させて超電導物質を生成させることにより製造するようしている。

また、前記A-B-Cu-O系の超電導体を具備する超電導線を製造する方法として従来、前記混合粉末を金属管に充填するか、あるいは、混合粉末

に熱処理を施して得た超電導粉末を金属管に充填し、充填後にダイスなどを用いて金属管を引抜加工して所望の直径の線材を得、この線材に熱処理を施して内部の粉末成形体の元素を固相反応させ、金属管の内部に超電導物質を生成させることにより超電導線を得る方法が知られている。

「発明が解決しようとする問題点」

前記従来方法においては、ダイスを用いた引抜加工によって金属管を縮径して混合粉末を圧粉する関係から、引抜加工時に断線しない程度に加工する必要がある、加工率に限界を生じるために、粉末の圧密度を十分に高めることができない問題がある。従って圧密度が十分ではない粉末成形体に熱処理を施して焼結することになるために、得られた超電導線にあっては、各元素の固相反応が十分にはなされていない傾向があり、優れた超電導特性が得られない問題がある。また、前述のように圧密度が十分ではない粉末成形体を焼結して超電導線を製造した場合、超電導体内部の気孔率が比較的大きいために、超電導線の曲げ強度が不

足して複合体を鍛造しつつ縮径するとともに、縮径加工後に熱処理を行うことを問題解決の手段とした。

「作用」

金属管内に粉末を充填した複合体を外方から複数のダイスで押圧して鍛造しつつ縮径するために、高い加工率で縮径することができ、粉末の圧密度が向上する。

以下に本発明について更に詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例を説明するためのもので、本発明を実施して酸化物系超電導線を製造するには、まず、出発物を調整する。この出発物としては、酸化物超電導体、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料あるいはこれらの混合物が用いられる。

前記の酸化物超電導体としては、A-B-C-D系(ただしAは、Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどの周期律表Ⅲa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、BはSr, Ba, Ca, Be, Mg, Raなどの

足するなど、強度面での不満が大きい問題がある。このため超電導マグネットの巻線用などとして超電導線を巻きに巻き回しようとする場合に、超電導体にクラックが入り易いおそれがあり、超電導特性が著しく低下するおそれがある。

本発明は前記問題に鑑みてなされたもので、粉末成形体の圧密度を十分に高くすることができ、優れた超電導特性を發揮するとともに、機械強度も高い酸化物系超電導線を提供することを目的とする。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、酸化物系超電導体からなる超電導体を具備してなる酸化物系超電導線の製造方法であって、酸化物超電導体と酸化物超電導体の前駆体の内、少なくとも一方を金属シース内に充填して複合体を形成し、次いでこの複合体をその長さ方向に移動させつつ縮径するに際し、複合体の移動空間の周囲に、移動空間を囲んで設けられて複合体の移動空間に交差する方向に移動自在に設けられた複数のダイスにより複合体を外周面側から

周期律表Ⅱa族元素のうち1種あるいは2種以上を示し、CはCu, Ag, Auの周期律表Ⅰb族元素とNbのうちCuあるいはCuを含む2種以上を示し、DはO, S, Se, Te, Poなどの周期律表Ⅵb族元素およびF, Cl, Br等の周期律表Ⅶb族元素のうちOあるいはOを含む2種以上を示す)のものが用いられる。

また、酸化物超電導体を構成する元素を含む材料としては、周期律表Ⅱa族元素を含む粉末と周期律表Ⅲa族元素を含む粉末と酸化銅粉末などからなる混合粉末あるいはこの混合粉末を仮焼した粉末、または、前記混合粉末と仮焼粉末の混合粉末などが用いられる。ここで用いられる周期律表Ⅱa族元素粉末としては、Be, Sr, Mg, Ba, Raの各元素の炭酸塩粉末、酸化物粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などである。また、周期律表Ⅲa族元素粉末としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各元素の酸化物粉末、炭酸塩粉末、塩化物粉末、硫

化物粉末、フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などが用いられる。更に、酸化銅粉末としては、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ 、 $Cu_3O_2$ 、 $Cu_4O$ など用いられる。

ところで前記混合粉末を調整するには、通常、前述の粉末法が用いられるが、この方法に限定されるものではなく、各元素をシュウ酸塩として共沈させ、その沈殿物を乾燥させて粉末状の混合粉末として得る共沈法を適用させることも自由である。また、前記必要な元素のアルコキシド化合物、オキシケトン化合物、シクロペンタジエニル化合物などを所定の比率で混合して混合液とし、この混合液に水を加えて加水分解などしてゾル状にするとともに、このゾル状の物質を加熱してゲル化し、このゲルを更に加熱して固相とした上で粉碎して混合粉末を得るゾルゲル法を適用しても良い。

次に前述のように調整された粉末1を第1図に示す金属製の管体2に充填して複合体3を作成する。前記管体2は、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Al$ あるいはこれらの合金、またはステンレスなどの金属材料から

の間の間に押し込む。ここで前記ダイス6…は第1図の上下方向に所定間隔往復移動しつつ回転しているために、複合体3は一端側から順次鍛造しつつ縮径されて第1図の2点鎖線に示す線径まで縮径され、複合体13が得られる。この縮径加工においては、回転しつつ往復運動する複数のダイス6によって複合体13を鍛造しつつ縮径するために、縮径加工中の複合体3に断線を起こすことなく大きな加工率で縮径加工することができる。

第1図に示す縮径加工が終了し、これによって作成された複合体13の線径が未だ所望の線径に達していない場合には、複合体13を先ロータリースウェーページング装置Aに設けられたダイス6よりも更に小さい成形空隙を有するダイスを備えたロータリースウェーページング装置を用いて縮径加工を行って所望の線径の複合体とする。

前記のように、1回あるいは2回以上の縮径加工を行って複合体を所望の線径まで縮径したならば、縮径後の複合体に以下に説明する処理を施し

形成されている。なお、管体2の構成材料は塑性加工可能なものであれば金属材料に限らない。

次に第1図に示すロータリースウェーページング装置Aによって前記複合体3に縮径加工を施す。このロータリースウェーページング装置Aは、図示略の駆動装置によって移動自在に設けられた複数のダイス6を備えてなるものである。これらダイス6は、棒状の複合体3をその長さ方向に移動させる際の移動空間の周囲に、この移動空間を囲むように設けられたもので、前記移動空間と直角な方向(第1図に示す矢印a方向)に移動自在に、かつ、移動空間の周囲(第1図に示す矢印b方向)に回転自在に保持されている。また、各ダイス6の内面には、前記複合体3を縮径加工するためのテープ面6aが形成されていて、各ダイス6のテープ面6aで囲む間隙が先窄まり状となるようになっている。

前記複合体3を縮径するには、前記ロータリースウェーページング装置Aを作動させるとともに、第1図に示すように複合体3の一端をダイス6…

て超電導線を製造する。

即ち、前記複合体から外側の金属シースとなっている管体部分を除去し、これにより粉末成形体部分を露出させる。ここで金属シースの除去には、例えはあるいはアルカリの水溶液などの処理液中に複合体を浸漬させ、金属シースのみを上記処理液中に溶解させる化学的な方法などが用いられる。この方法には、金属シースに銅、銀あるいはこれらの合金を用いた場合、処理液として希硝酸などが用いられ、金属シースにアルミニウムを用いた場合、処理液として苛性ソーダなどが用いられ、金属シースにステンレスを用いた場合、処理液として王水などが用いられるが、シース材料と処理液との組み合わせはこれらに限定されるものではない。そして、このような除去操作の後には、速やかに成形体の表面に水洗処理あるいは中和処理を行なって処理液の成形体などへの影響を排除することが望ましい。なお、上記金属シースの除去には、他に切削加工を用いる方法も考えられるが、この切削加工を用いると、成形体が細

径の場合、除去操作時に折れ曲がってしまうなどの不都合が生じることがあり、好ましくない。このような理由から、本実施例では、成形体に上記の不都合が生じにくい上記の化学的な方法を採用した。

次いで、このようにして露出せしめられた成形体に対して熱処理を施す。この熱処理は好ましくは酸化雰囲気中で800～1100℃に1～10時間程度加熱した後に徐冷することによって行う。この熱処理により、上記成形体中の各構成元素どうしが互いに十分に固相反応を起こすとともに、成形体の表面が露出せしめられていることから、成形体の表面全体からその内部に酸素元素が効率よく拡散される。したがって、上記成形体には、その全線に亘って均一な超電導特性を示すA-B-Cu-O系の酸化物超電導体が生成され、これにより良好な超電導特性を示す酸化物系超電導線が得られる。

そして、このような酸化物系超電導線には必要に応じてコーティング処理を施して、保護コート

電導線は超電導マグネット用の巻線とした場合でもクラックを生じることなく巻回することができる。

#### 「実施例」

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とBaCO<sub>3</sub>粉末とCuO粉末をY: Ba: Cu = 1: 2: 3となるように混合して混合粉末を得るとともに、この混合粉末を大気雰囲気中、700℃で24時間加熱する仮焼処理を行った。次に、この仮焼粉末を外径10mm、内径7mmの銀製の管体に充填して複合体を得た。次に第1図に示すダイスと同等の構成のダイスを備えたロータリースウェーリング装置を用い、前記複合体を直径1.4mmまで冷間で鍛造しつつ段階的に縮径加工した。なお、複合体を段階的に縮径するには、ダイス間の空隙が異なるダイスを複数用意し、1バスの断面減少率を約20%に設定し、複数回鍛造操作を行って縮径するものとし、加工速度は10/分とした。

以上の加工においては最終線径まで断線などのトラブルを生じることなく加工することができた

層を形成することができる。この保護コート層の形成材料としては、例えば錫、鉛等の低融点金属、あるいは半田等の合金などが好適に用いられる。そして、この保護コート層の形成方法としては、例えば電気メッキ、溶融メッキ、半田メッキなどの方法が好適に用いられる。また、他の方法として、上記低融点金属の粉末あるいは上記合金粉末を酸化物系超電導線の表面に所定の厚さで付着させたのち上記粉末を焼結させる方法も用いることができる。このようにして保護コート層を形成すれば、酸化物系超電導線の良好な超電導特性を長期間に亘って安定化させることが可能となる。

ところで前記の如く製造された超電導線にあっては、内部の粉末成形体がロータリースウェーリング装置によって少なくとも1回の鍛造をしつつ縮径されたものであり、十分に圧密されて粉末成形体が成形されているために、熱処理により各元素が固相反応する際に元素の拡散が円滑になされる。このため生成された超電導体は気孔率が低く、機械強度も高いものが得られる。このため前記超

前述のように製造された線材においては、粉末の圧密度がダイスを用いた線引加工により縮径された線材に比較して向上していた。

次いで、この線材を硝酸中に含浸させて銀製のシースを溶解除去して芯線を露出させた。

次に、この芯線に対して酸素雰囲気中で850～950℃に24時間加熱し、この後、-100℃/時間で室温まで徐冷する熱処理を行なって、芯線の全線に亘って酸化物系超電導体を生成させ、超電導芯線を得た。次いで、この超電導芯線の表面に半田メッキして厚さ1mmの保護コート層を形成して酸化物系超電導線を製造した。

前記のように製造された超電導線は、

臨界温度 91 K

臨界電流密度 約10000 A/cm<sup>2</sup>

(77 Kにおいて)

を示した。

また、この超電導線を巻きに巻回してみたところ、クラックを生じることなく巻回することができ、機械強度も十分高いことが明らかとなつた。

以上のことから本発明を実施して製造された超電導線は機械強度が高く超電導特性も優れていることが明らかとなつた。

「発明の効果」

以上説明したように本発明は、金属管に酸化物超電導体とその前駆体の内、少なくとも一方を充填した複合体をダイスによって鍛造しつつ縮径するため、ダイス孔を有するダイスを用いた引抜加工による場合よりも高い割合で粉末を圧密することができる。従って熱処理を施して超電導体を生成させた場合に粉末成形体内部で元素拡散が容易になされるために、機械強度と超電導特性の優れた超電導線を製造できる効果がある。また、本発明の方法により製造された超電導線は超電導マグネット用の巻線にするために巻きに巻回した場合、クラックを生じることなく巻回することができる。

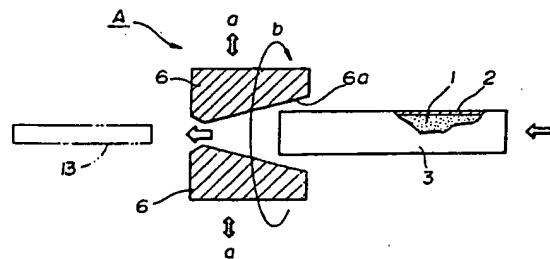
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を説明するためのもので、縮径加工を説明するための断面図である。

1…粉末、2…管体(金属管)、3…複合体、  
6…ダイス、A…ロータリースウェーリング  
装置。

出願人 藤倉電線株式会社

第1図



BEST AVAILABLE COPY